

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C01G 45/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/32518
		(43) 国際公開日 2000年6月8日(08.06.00)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04811</p> <p>(22) 国際出願日 1999年9月6日(06.09.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/343239 1998年12月2日(02.12.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING COMPANY, LTD.)[JP/JP] 〒141-8584 東京都品川区大崎1丁目11番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 沼田幸一(NUMATA, Koichi)[JP/JP] 〒725-0024 広島県竹原市港町一丁目8番11号 Hiroshima, (JP) 新川 弘(SHINKAWA, Hiromu)[JP/JP] 〒729-2403 広島県豊田郡安芸津町風早字宮の西742-17 Hiroshima, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修(HATORI, Osamu) 〒107-0052 東京都港区赤坂一丁目8番6号 赤坂HKNビル6階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LITHIUM MANGANATE</p> <p>(54) 発明の名称 マンガン酸リチウムの製造方法</p> <p>(57) Abstract A method for producing lithium manganate, characterized by comprising the steps of roughly grinding a manganese dioxide material provided by electrolytic deposition, followed by neutralizing, pulverizing finely the resulting electrolytic manganese dioxide by using a pulverizer in which pulverization is performed by collision of particles themselves, followed by sieving, mixing the resulting electrolytic manganese dioxide powder having an average particle diameter of 3 to 20 µm with a lithium material, and calcinating the resulting mixture.</p>		

(57)要約

電解析出した二酸化マンガンを粗粉碎、中和した電解二酸化マンガンを、粒子相互を衝突する方式の粉碎機で微粉碎した後、篩分けし、得られた平均粒径3～20 μmの電解二酸化マンガンをリチウム原料と混合、焼成することを特徴とするマンガン酸リチウムの製造方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロ伐キア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BF ブルギア・ファン	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴー
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドavia	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルコメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニティ・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 紹 書

マンガン酸リチウムの製造方法

技術分野

本発明はマンガン酸リチウムの製造方法に関し、詳しくは、焼成時に粒子相互の焼結が生じにくく、鉄分の混入も少なく、また非水電解液二次電池用正極材料とした時に良好な電池特性を有するマンガン酸リチウムの製造方法に関する。

背景技術

近年のパソコンや電話等のポータブル化、コードレス化の急速な進歩によりそれらの駆動用電源としての二次電池の需要が高まっている。その中でも非水電解質二次電池は最も小型かつ高エネルギー密度を持つため特に期待されている。上記の要望を満たす非水電解質二次電池の正極材料としてはコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)等がある。これらの複合酸化物はリチウムに対し4V以上の電位を有していることから、高エネルギー密度を有する電池となり得る。

上記の複合酸化物のうち LiCoO_2 、 LiNiO_2 は、理論容量が280mA h/g程度であるのに対し、 LiMn_2O_4 は148mA h/gと小さいが、原料となるマンガン酸化物が豊富で安価であることや、 LiNiO_2 のような充電時の熱的不安定性が無いことから、EV用途等に適していると考えられている。

このマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)のマンガン原料としては、安価、かつ豊富であることから電解二酸化マンガンが適している。通常、電解二酸化マンガンは電解析出後に、粗粉碎、中和してマンガン原料として用いられる。

この粗粉碎、中和して得られた電解二酸化マンガンは、平均粒径が20~40μm程度であり、これをマンガン原料として好適な平均5μm程度に微粉碎する必要がある。しかし、従来の微粉碎においては、得られる電解二酸化マンガンの平均粒径は10μm程度であり、このような電解二酸化マンガンを用いてマンガン酸リチウムを製造し、非水電解液二次電池用正極材料とした時に、塗工性が悪

く、またハイレート特性を損なうという問題がある。しかも、電解二酸化マンガン中に鉄分等の不純物が混入し、マンガン酸リチウムの性状に悪影響を及ぼすという問題も生じる。

また、この微粉碎においては、電解二酸化マンガンの微粉末が副生するが、このものもマンガン原料として用いると、リチウム原料との焼成時に粒子相互の焼結を促進させる恐れがある。

従って、本発明の目的は、焼成時に焼結が生じにくく、鉄分の混入も少なく、また非水電解液二次電池用正極材料とした時に良好な電池特性を有するマンガン酸リチウムの製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、検討の結果、電解二酸化マンガンの微粉碎において、粒子相互を衝突する方式の粉碎機で微粉碎し、マンガン酸リチウム原料としての二酸化マンガンを $5\text{ }\mu\text{m}$ 前後とし、かつその際に副生する微粉末を回収することによって、上記目的を達成し得ることを知見した。

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、電解析出した二酸化マンガンを粗粉碎、中和した電解二酸化マンガンを、粒子相互を衝突する方式の粉碎機で微粉碎した後、篩分けし、得られた平均粒径 $3\sim20\text{ }\mu\text{m}$ の電解二酸化マンガンをリチウム原料と混合、焼成することを特徴とするマンガン酸リチウムの製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の製造方法の一実施形態を示す概略図である。

発明を実施するための最良形態

以下、本発明の製造方法を図面に基づいて詳細に説明する。図1は、本発明の製造方法の一実施形態を示す概略図である。同図において、1は電解二酸化マンガン貯槽、2は粉体定量供給機、3は粉碎機（粒子相互を衝突する方式の粉碎機）、4は篩分槽、5は原料貯留槽（A）、6はリチウム原料、7は原料貯留槽（B）、

8は計量槽（A）、9は計量槽（B）、10は混合機、11はホッパー、12は焼成用容器、13は焼成炉をそれぞれ示す。

マンガン酸リチウムのマンガン原料である電解二酸化マンガンは、電解槽1で電解によって製造される。例えば、電解液として所定濃度の硫酸マンガン溶液を用い、陰極にカーボン板、陽極板にチタン板を用い、加温しつつ、一定の電流密度で電解を行い、陽極に二酸化マンガンを電解析出させる。次に、電解析出した二酸化マンガンを陽極から剥離し、粗粉碎した後、水酸化ナトリウム等で中和させる。この粗粉碎、中和された電解二酸化マンガンの平均粒径は $20\sim40\mu\text{m}$ 程度である。

図1に示されるように、電解二酸化マンガン貯槽1に貯留された上記平均粒径 $20\sim40\mu\text{m}$ の電解二酸化マンガンは、粉体定量供給機2を経て粉碎機3に導入されて微粉碎される。ここで用いられる粉碎機3は、粒子相互を衝突する方式の粉碎機であり、例えば日本ニューマチック工業（株）社製のPJM式ジェットミル等が例示される。このような粉碎機を用いることによって、電解二酸化マンガンの平均粒径は $20\mu\text{m}$ 以下となる。

従来の粉碎機を用いて微粉碎した電解二酸化マンガンの平均粒径は $15\mu\text{m}$ 程度であり、この電解二酸化マンガンをマンガン酸リチウムのマンガン原料として用いた場合には、得られるマンガン酸リチウムを非水電解液二次電池用正極材料とした時に、塗工性が悪く、またハイレート特性を損なうという問題がある。しかも、電解二酸化マンガン中に鉄分が混入し、マンガン酸リチウムの性状に悪影響を及ぼすという問題も生じる。上記粒子相互を衝突する方式の粉碎機を用いた場合には、電解二酸化マンガンに鉄が混入するという問題が生じない。

粒子相互を衝突する方式の粉碎機3で粉碎された電解二酸化マンガンは、篩分槽4に導入され、篩分けされる。ここで、篩分けされた平均粒径 $3\sim20\mu\text{m}$ 、例えば平均粒径 $5\mu\text{m}$ の電解二酸化マンガンは、原料貯留槽（A）5に貯留される。

他方、篩分けされた平均粒径 $3\mu\text{m}$ 未満の電解二酸化マンガンは系外に放出され、サイクロン等で回収されて新たな用途に使用される。この平均粒径 $3\mu\text{m}$ 未満の電解二酸化マンガンは、電解二酸化マンガン総量に対して $5\sim20$ 重量%程

度粉碎時に発生する。本発明では、このような微粉末の電解二酸化マンガンをマンガン酸リチウムのマンガン原料として用いないため、このような微粉末に起因する焼成時の粒子相互の焼結が防止される。

一方、リチウム原料6としては、炭酸リチウム(Li₂CO₃)、硝酸リチウム(LiNO₃)、水酸化リチウム(LiOH)等が用いられるが、特に炭酸リチウムが好ましく用いられる。このリチウム原料は原料貯留槽(B)7に貯留される。

原料貯留槽(A)5に貯留された電解二酸化マンガン、原料貯留槽(B)6に貯留された炭酸リチウム等のリチウム原料は、それぞれ計量槽(A)8、計量槽(B)9で所定量計量され、混合機10にて混合される。電解二酸化マンガンとリチウム原料のLi/Mnモル比は0.50～0.60が好ましい。

混合機10で混合された混合原料は、ホッパー11を経て、焼成用容器12に充填される。混合原料はそのままあるいは造粒して使用してもよい。造粒方法は、湿式でも乾式でも良く、押し出し造粒、転動造粒、流動造粒、混合造粒、噴霧乾燥造粒、加圧成形造粒あるいはロール等を用いたフレーク造粒でも良い。

このようにして焼成用容器12に充填された混合原料は、焼成炉13内に投入され、600～1000℃、好ましくは750～1000℃で焼成することによってマンガン酸リチウム、例えばスピネル型マンガン酸リチウムが得られる。ここで用いられる焼成炉としては、プッシャー炉、ローラーハースキルン炉、ロータリーキルンあるいは静置炉等が例示される。焼成時間は1時間以上、好ましくは5～20時間である。この焼成においては、上記した微粉末の二酸化マンガンに起因する粒子相互の焼結は生じにくい。

このようにしてマンガン酸リチウムが得られる。このマンガン酸リチウムは、上記したように鉄分の混入も少ない。このマンガン酸リチウムは、塗工性が良好で非水電解質二次電池の正極材料として好適に用いられる。

本発明の非水電解質二次電池では、上記正極材料とカーボンブラック等の導電材とテフロンバインダー等の結着剤とを混合して正極合剤とし、また、負極にはリチウム又はカーボン等のリチウムを吸蔵、脱蔵できる材料が用いられ、非水系電解質としては、六フッ化リンリチウム(LiPF₆)等のリチウム塩をエチレ

ンカーボネートージメチルカーボネート等の混合溶媒に溶解したものが用いられるが、特に限定されるものではない。

本発明の非水電解質二次電池は、ハイレート特性等の電池特性を向上させることができる。

産業上の利用可能性

本発明の製造方法によって、焼成時に焼結が生じにくく、鉄分の混入も少なく、また非水電解液二次電池用正極材料とした時に良好な電池特性を有するマンガン酸リチウムが得られる。

請 求 の 範 囲

1. 電解析出した二酸化マンガンを粗粉碎、中和した電解二酸化マンガンを、粒子相互を衝突する方式の粉碎機で微粉碎した後、篩分けし、得られた平均粒径 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ の電解二酸化マンガンをリチウム原料と混合、焼成することを特徴とするマンガン酸リチウムの製造方法。
2. 上記篩分けされた平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 未満の電解二酸化マンガンを回収する請求項 1 に記載のマンガン酸リチウムの製造方法。
3. 上記焼成が 750°C 以上で行われる請求項 1 に記載のマンガン酸リチウムの製造方法。
4. 上記請求項 1 に記載の製造方法によって得られたマンガン酸リチウムからなる非水電解質二次電池用正極材料。
5. 上記請求項 4 に記載の正極材料を用いた正極とリチウムを吸蔵、脱蔵できる負極と非水電解液とから構成される非水電解質二次電池。

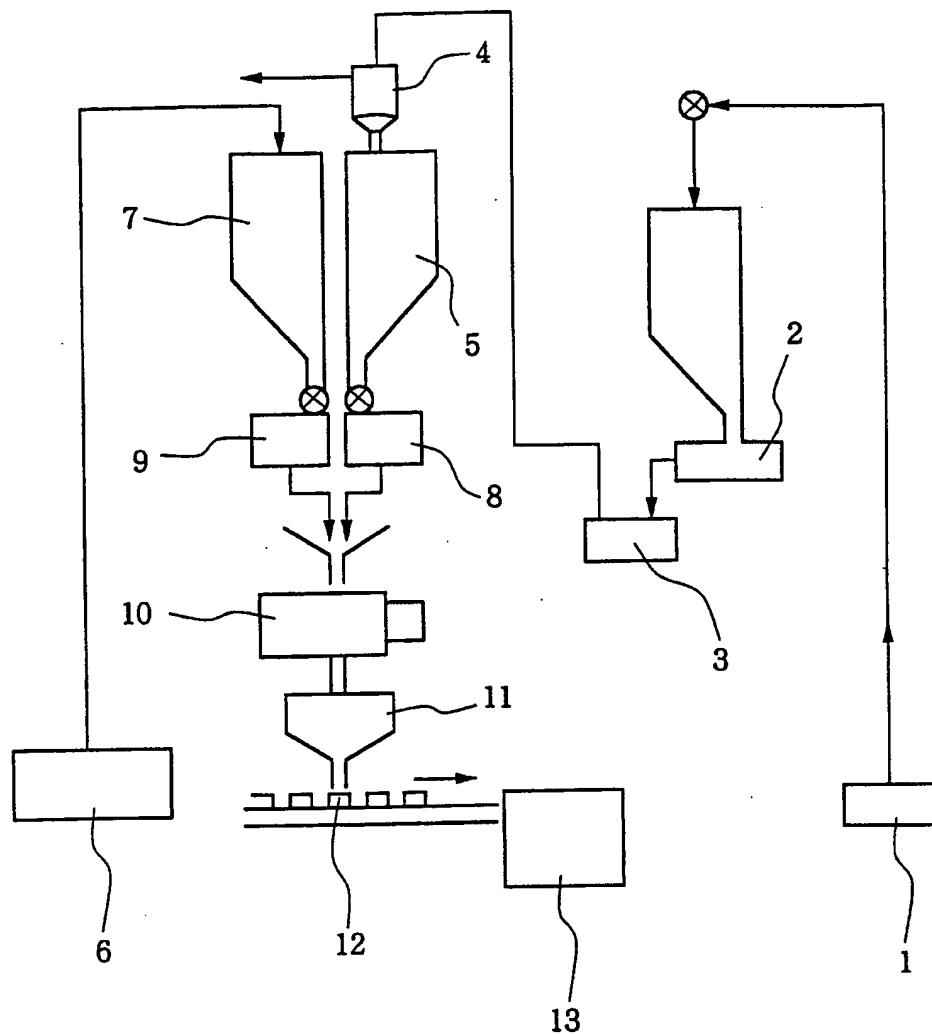


図 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C01G45/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C01G45/00, H01M4/58, H01M4/02Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 11-126607, A (Japan Metals & Chemicals Co., Ltd.), 11 May, 1999 (11.05.99), Claims; Par. Nos. [0021] to [0024]; example (Family: none)	1-5
X	JP, 09-213333, A (Japan Metals & Chemicals Co., Ltd.), 15 August, 1997 (15.08.97), Claims; example (Family: none)	1-5
X	JP, 06-295724, A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 21 October, 1994 (21.10.94), Claims; Par. Nos. [0009], [0014]; example (Family: none)	1-5
A	JP, 09-063583, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 18 March, 1997 (18.03.97), Claims; Par. Nos. [0010]-[0011]; example (Family: none)	1-5
A	JP, 05-174823, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 13 July, 1993 (13.07.93), Claims; example (Family: none)	1-5
A	JP, 10-265224, A (Mitsubishi Chemical Corporation),	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

• Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 December, 1999 (08.12.99)	Date of mailing of the international search report 21 December, 1999 (21.12.99)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04811

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	06 October, 1998 (06.10.98), Claims; example (Family: none) JP, 08-295516, A (Mori Energy 1990 Ltd.), 12 November, 1996 (12.11.96), Claims; example & DE, 19615686, A1 & GB, 229988, A & FR, 2733223, A1 & CA, 2147578, A & US, 5882218, A	1-5

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁶ C01G45/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁶ C01G45/00, H01M4/58, H01M4/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP, 11-126607, A(日本重化学工業株式会社) 11.5月. 1999(11.05.99) 特許請求の範囲, 【0021】 - 【0024】 , 実施例(ファミリーなし)	1-5
X	JP, 09-213333, A(日本重化学工業株式会社) 15.8月. 1997(15.08.97) 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-5
A	JP, 06-295724, A(三井金属鉱業株式会社) 21.10月. 1994(21.10.94) 特許請求の範囲, 【0009】 , 【0014】 , 実施例(ファミリーなし)	1-5
A	JP, 09-063583, A(東芝電池株式会社) 07.3月. 1997(07.03.97) 特許請 求の範囲, 【0010】 - 【0011】 , 実施例(ファミリーなし)	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.12.99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

大工原 大二

印 4G 9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 05-174823, A(日立マクセル株式会社) 13. 7月. 1993(13. 07. 93) 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-5
A	JP, 10-265224, A(三菱化学株式会社) 06. 10月. 1998(06. 10. 98) 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-5
A	JP, 08-295516, A(モリ・エナジー (1990) リミテッド) 12. 11月. 1996(12. 11. 96) 特許請求の範囲, 実施例&DE, 19615686, A1&GB, 229988, A&FR, 2733223, A1&CA, 2147578, A&US, 5882218, A	1-5